

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07314626 A**

(43) Date of publication of application: **05.12.95**

(51) Int. Cl. **B32B 27/36**
B32B 27/20

(21) Application number: **06109587**

(71) Applicant: **DIAFOIL CO LTD**

(22) Date of filing: **24.05.94**

(72) Inventor: **UCHIUMI SHIGEO**

(54) **COMPOSITE POLYESTER FILM**

(57) Abstract:

containing a granular lubricant and characterized by that film haze in terms of a thickness of $75\mu\text{m}$ is 1.0% or less and the mutual coefficient of friction of films is 0.50 or less.

PURPOSE: To provide a polyester film excellent in transparency and slip properties.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

CONSTITUTION: A composite polyester film is obtained by laminating a polyester layer-(A) with a thickness of $1.5\mu\text{m}$ or less containing particles with a particle diameter of 0.3- $3.0\mu\text{m}$ so as to satisfy formula $0.032t_a + t_b \geq 1.0$ [wherein t_a is an amt. (wt.%) of inorg. particles and t_b is an amt. (wt.) of org. particles] to at least the single surface of a highly transparent polyester layer (B) not substantially

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-314626

(43)公開日 平成7年(1995)12月5日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36		7421-4F		
27/20	Z	8413-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-109587

(22)出願日 平成6年(1994)5月24日

(71)出願人 000108856

ダイアホイルヘキスト株式会社
東京都文京区本郷一丁目28番10号

(72)発明者 内海 滋夫

滋賀県坂田郡山東町井之口347番地 ダイ
アホイルヘキスト株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 複合化ポリエステルフィルム

(57)【要約】

【目的】 透明性および滑り性に優れるポリエステルフィルムを提供する。

【構成】 実質的に粒子状滑剤を含まない高透明ポリエステル層 (B) の少なくとも片面に、0.3~3.0 μmの粒径を有する粒子を下記式を満足するよう含有する厚み1.5 μm以下のポリエステル層 (A) を積層したフィルムであって、厚み75 μmに換算したフィルムヘーズが1.0%以下であり、かつフィルム同士の摩擦係数が0.50以下であることを特徴とする複合化ポリエステルフィルム。

【数1】

$$0.03 \leq t_a + t_b \leq 1.0 \quad \dots$$

(上記式中、 t_a は無機粒子の粒子量 (重量%)

t_b は有機粒子の粒子量 (重量%) を表す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に粒子状滑剤を含まない高透明ポリエステル層（B）の少なくとも片面に、0.3～3.0μmの粒径を有する粒子を下記式を満足するよう含有する厚み1.5μm以下のポリエステル層（A）を積層したフィルムであって、厚み75μmに換算したフィルムヘーズが1.0%以下であり、かつフィルム同士の摩擦係数が0.50以下であることを特徴とする複合化ポリエステルフィルム。

【数1】

$$0.03 \leq t_a + t_b \leq 1.0 \quad \dots$$

（上記式中、 t_a は無機粒子の粒子量（重量%）

t_b は有機粒子の粒子量（重量%）を表す）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明性、滑り性、取扱い性、作業性等に優れた複合化ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ポリエステルフィルムは、透明性、熱安定性、寸法安定性、強度等に優れていることから多くの分野、特にOHP、製版、マイクロフィルム、窓貼り等透光特性を利用する分野に用いられている。この目的のために、近年各種積層ポリエステルフィルムが提案されてきた。しかしながら、近年の透明易滑性に対する要求は厳しく、さらなる改良が望まれている。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく、鋭意検討の結果、複合化ポリエステルフィルムの表層に含まれる粒子およびフィルム厚みを特定のものとすることによって、フィルム特性が顕著に改良されることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0004】すなわち、本発明の要旨は、実質的に粒子状滑剤を含まない高透明ポリエステル層（B）の少なくとも片面に、0.3～3.0μmの粒径を有する粒子を下記式を満足するよう含有する厚み1.5μm以下のポリエステル層（A）を積層したフィルムであって、厚み75μmに換算したフィルムヘーズが1.0%以下であり、かつフィルム同士の摩擦係数が0.50以下であることを特徴とする複合化ポリエステルフィルムに存する。

【0005】

【数2】

$$0.03 \leq t_a + t_b \leq 1.0 \quad \dots$$

（上記式中、 t_a は無機粒子の粒子量（重量%）

t_b は有機粒子の粒子量（重量%）を表す）

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明におけるポリエステルとは、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸等のような芳香

族ジカルボン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等のようなグリコールとのエステルを主たる成分とするポリエステルである。当該ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸とグリコールとを直接重合させて得られるほか、芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステルとグリコールとをエステル交換反応させた後、重縮合させる方法、あるいは芳香族ジカルボン酸のジグリコールエステルを重縮合させる等の方法によっても得られる。

【0007】当該ポリエステルの代表的なものとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート（PEN）等が例示される。かかるポリエステルは、共重合されないホモポリマーであってもよく、またジカルボン酸成分の10モル%以下が主成分以外のジカルボン酸成分であり、および/またはジオール成分の10モル%以下が主成分以外のジオール成分であるような共重合ポリエステルであってもよい。また、必要に応じて、ポリエステル以外のポリマー例えば、ナイロン、ポリオレフィン等をブレンドしてもよい。

【0008】本発明において、実質的に粒子状滑剤を含まないポリエステルとは、上述のようなポリエステルであって、当該ポリエステル製造中に触媒が析出して生成する粒子（滑剤）を極力形成しないようにし、しかも粒子状滑剤が添加されることなく合成されたものである。このポリエステルは、光を吸収したり散乱させる不溶性粒子を含有しないため、高い透明性を有するフィルムとすることができる。かかるポリエステルのみからなるフィルムのフィルムヘーズは通常、厚み75μm換算で0.5%以下である。

【0009】本発明においては、上記透明ポリエステル層（B）の少なくとも片面に、特定のポリエステル層（A層）を積層することが必須である。ポリエステル（A）層中には、フィルムの易滑性を向上させるために、有機および/または無機の粒子を含有させることが必須で、必要に応じて安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、帯電防止剤等の添加剤を含有するものであってもよい。滑り性を付与する微粒子としては、カオリン、クレー、各種炭酸カルシウム、各種酸化ケイ素、テレフタル酸カルシウム、各種酸化アルミニウム、各種二酸化チタン、リン酸カルシウム、フッ化リチウム等の不活性外部添加粒子、ポリエステル樹脂の溶融製膜に際して不溶な高融点有機化合物、単分散球状有機粒子、粉碎型の有機粒子、架橋ポリマー、並びにアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物などによってポリエステル製造時にポリマー内部に形成される析出粒子等が挙げられ、これらの粒子を単独もしくは、二種以上含有させることができる。

【0010】ポリエステル（A）層中に含まれる粒子の

平均粒径は0.3~3.0 μm であり、好ましくは0.5~2.0 μm 、特に好ましくは0.8~1.5 μm である。平均粒径が0.3 μm 未満の粒子では、フィルムの易滑性を付与するのに多量の添加を必要とし、その結果フィルムヘーズが高くなってしまい不適當である。一方3.0 μm を超えるものでは、粒子の粒径に対してフィルムの厚みが薄いため、フィルム中の粒子量を維持するためには、原料中の粒子量を増す必要があり、粒子の分散性が劣ってしまう。

【0011】特にポリエステル(A)層としてその融点
10 がフィルム製造時の熱固定温度以下である共重合ポリエステルとすることによれば、粒子周辺のボイド形成を伴わないため、フィルムの透明性が優れ好ましい。ただし共重合ポリエステルをポリエステル(A)層として用いる場合には、含有させる粒子の粒径をポリエステル

(A)層の厚みを超えるものとすることが好ましい。

【0012】ポリエステル(A)層中の粒子量は無機粒子の粒子量を t_1 (重量%)とし、有機粒子の粒子量を t_2 (重量%)としたとき、それらの総和(t_1+t_2)が0.03~1.0重量%の範囲であることが必要である。粒子量が0.03重量%未満では、易滑性を有するフィルムが得られず不適當である。一方、粒子量が1.0重量%を超えると、逆にフィルムヘーズが高くなりすぎて不適當である。粒子量は好ましくは0.05~0.5重量%、さらに好ましくは、0.08~0.3重量%である。さらにフィルムの透明易滑性を付与するために、 t_2 を0.01以下とすることが好ましく、特に好ましくは有機粒子を使用しないことである。

【0013】本発明のポリエステルフィルムの極限粘度は好ましくは0.50以上、さらに好ましくは0.55
30 以上である。フィルムの極限粘度が0.50未満の場合には、十分な透明性、機械的強度が得られないことがある。

【0014】さらに本発明の特徴の一つはポリエステル(A)層の厚みが1.5 μm 以下であることである。ポリエステル(A)層の厚みは好ましくは0.5 μm 以下、さらに好ましくは0.2~0.3 μm である。ポリエステル(A)層の厚みが1.5 μm を超えると、摩擦係数を0.5以下とするために、ポリエステル(A)層中の粒子量を増加させると、フィルムヘーズが上昇してしまい、好ましくない。

【0015】本発明の複合フィルムの厚みは通常12~500 μm 、好ましくは23~200 μm である。

【0016】本発明のフィルムのフィルムヘーズは、厚み75 μm に換算したときのヘーズ値が1.0%以下、好ましくは0.7%以下である。ここで75 μm に換算するとは、カバー層をそのままにして、ポリエステル

(B)層のフィルム厚みのみを変更して75 μm のフィルムとしたときのヘーズを実際に測定したものを言う。

かかるヘーズ値が1.0%を超えるものでは、本発明の

目的とする高級用途に用いることができず、好ましくない。

【0017】一方、本発明の複合フィルムのフィルム同士の摩擦係数は0.5以下であり、好ましくは0.45以下である。摩擦係数が0.5を超えるフィルムでは、フィルム製造時のフィルム巻き上げ時やスリット時に、いわゆるツブ跡やシワが発生し、歩留まりが低下してコストアップの要因となるばかりでなく、コンシューマーでの加工時に傷や蛇行を発生したりして好ましくない。

10 【0018】次に本発明のフィルムの製造方法を具体的に説明するが、本発明の構成要件を満足する限り、以下の例示に特に限定されるものではない。実質的に粒子状滑剤を含有しないポリエステルと、所定量の粒子を含有するポリエステルとを、別々の押出機から熔融押出した後、熔融ポリマー流路管内または押出口金内において層流状で接合積層させて押出口金から吐出し、未延伸積層フィルムを作成する。その際、粒子状滑剤を含有しないポリエステルは、サイロからホッパードライヤー、真空乾燥機、パドルドライヤー、オープン等で乾燥した後、
20 ポリエステル(B)層用のメインの押出機と、ポリエステル(A)層用のサブ押出機の両者に分配し、このサブ押出機を二軸のベント式押出棒とすることにより、粒子を直接添加することが好ましい。ここで、キャストイング時、静電密着法、水等の液体塗布法等を併用することが好ましい。

【0019】かくして得られた未延伸積層フィルムは、まず縦方向に70~130℃で1段または多段で2.5~9倍に延伸し、縦一軸延伸フィルムとした後、さらにテンターにクリップで把持して導き、横方向に80~140℃で3.0~5.0倍延伸し、次いでオープンに導き、180~260℃の範囲で1~60秒熱固定する。熱固定時、冷却ゾーンにて幅方向に0.5~10%弛緩または中出ししたり、巻き取り時、縦方向に0.5~5%弛緩することが好ましい。

【0020】また、必要に応じて、150~200℃で1~30秒熱固定後、再度テンターに導いて、再縦、再横延伸を加えてもよい。再縦延伸は前段延伸条件により適宜選択されるが、120~200℃、1.01~2.5倍の範囲で延伸することが好ましく、再横延伸も150~230℃、1.01~2.0倍の範囲で延伸することが好ましい。

【0021】さらに縦延伸を多段階とした上で縦延伸後の配向、すなわち複屈折率を0.90未満、好ましくは0.75未満、特に好ましくは0.65未満とし、さらに熱固定時、幅方向に1~10%弛緩しながら熱固定することにより、二軸延伸熱固定後の面配向度($\Delta P = (n_\beta + n_\gamma) / 2 - n_\alpha$)を0.165未満、好ましくは0.160未満とすることによれば、フィルムの特性向上が期待できる。

50 【0022】上記延伸工程中または延伸後に、フィルム

に接着性、帯電防止能、滑り性、高電型性等をさらに付与するために、フィルムの片面または両面に、塗布層を形成したり、コロナ処理等の放電処理等を施したりすることも好ましい方法である。

【0023】本発明の複合ポリエステルフィルムは高透明であり、かつ滑り性が良いことから、ソーラー用、IDカード用、自動車や建材の窓貼り用、マイクロフィルム用、透明断熱フィルム用、製図製版用途等に好ましく使用することができる。また、液晶用等表面に透明導電層を設けることによって透明導電性フィルムとしても好ましく使用される。

【0024】

【実施例】以下、実施例にて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、フィルムの評価方法は以下に示すとおりである。

【0025】(1) フィルムヘーズ

JIS-K6714に準じ、日本電色工業社製分球式濁度計NDH-20Dによりフィルムの濁度を測定した。75 μ mのフィルムのヘーズに換算するには、積層フィルムの場合、不活性粒子を含まない層のみ増減させ、表層は一定として実際に75 μ mのフィルムを作成し、評価した。

【0026】(2) 摩擦係数

平滑なガラス板上に、幅15mm、長さ150mmに切り出したフィルム同士を2枚重ね、その上にゴム板を載せ、さらにその上に荷重を載せ、2枚のフィルムの接圧を2g/cm²として10mm/minでフィルム同士を滑らせて摩擦力を測定した。なお、測定は、温度23 \pm 1 $^{\circ}$ C、湿度50 \pm 5%の雰囲気下で行い、2mm滑らせた点での値を摩擦係数とした。

【0027】(3) 積層フィルムの表層フィルム厚さ
透過型電子顕微鏡(TEM)によるフィルム断面の観察にて行った。すなわち、フィルムサンプルの小片を、エポキシ樹脂に硬化剤、加速剤を配合した樹脂に包埋処理し、ウルトラミクロトームにて厚み約200nmの切片を作成し、観察用サンプルとした。得られたサンプルを日立(株)製透過型電子顕微鏡H-9000を用いて断面の顕微鏡写真を撮影し、表層の厚みを測定した。ただし、加速電圧は300kV、倍率は最表層厚みに応じ、1万~10万倍の範囲で設定した。厚み測定は50点行い、測定値の厚い方から10点、薄い方から10点を削除して30点を平均して測定値とした。

【0028】(4) 有機粒子の平均粒径(電顕法)

有機粒子の平均粒径は、電子顕微鏡による写真法で測定した。倍率は20000倍とした。

【0029】(5) 無機粒子の平均粒径(コールターカウンター法)

日科機(株)製コールターカウンターTA-II型を用いて測定した。測定値は、等価球換算値(直径, μ m)で

表される。

【0030】実施例1

(実質的に粒子状滑剤を含まないポリマーの製造) ビスー(β -ヒドロキシエチル)テレフタレートオリゴマー100部の存在下、テレフタル酸87部とエチレングリコール42部とを常圧下260 $^{\circ}$ Cで反応させてエステル化反応を行った。反応開始4時間後、エステル化率97%のポリエステルオリゴマーが得られた。次いで、得られたポリエステルオリゴマー103部(最終生成ポリエステル100部に相当)に二酸化ゲルマニウム0.01部、オルトチタン酸テトラ-n-ブチル0.00355部および正リン酸0.01部を添加し、250 $^{\circ}$ Cから285 $^{\circ}$ Cまで120分で昇温しつつ、同時に真空度760mmHgから1mmHgまで120分で減圧し、引続いて285 $^{\circ}$ C、1mmHgの条件下で重縮合反応を4時間行いポリエステルAを得た。得られたポリエステルAの極限粘度は0.63であった。

【0031】(ポリエステルフィルムの製膜方法) 上記で得たポリエステルAを所定のサイロに貯蔵した後、チッソ置換したパドルドライヤーで乾燥して、メイン押出機とサブ押出機に分配して送り込んだ。ここでメインの押出機は通常のシングルの押出機を用いたがサブの押出機としては、異方向ベント式二軸押出機を用いた。サブ押出機には、ポリマーの熔融状態で、平均粒径1.5 μ mの単分散有機粒子を表層のポリエステル中0.12重量%となるよう直接添加した。

【0032】サブ押出機のポリマーをフィルムの表裏2層に分岐した後、ギャボンフィルターを介して、メイン押出機からのポリマーとフィードブロックで分流させ、ダイを通してキャストリングドラムに引き取り、未延伸フィルムとした。キャストリングの際、静電密着法を採用した。かくして得られた2種3層の積層未延伸フィルムを縦延伸ロールに送り込み、まずフィルム温度83 $^{\circ}$ C(IRヒーター付与)で2.4倍延伸した後、さらに87 $^{\circ}$ C(IRヒーター付与)で1.2倍延伸し、縦延伸後の複屈折率を0.62とした後、テンターに導き130 $^{\circ}$ Cで横方向に3.9倍延伸して二軸配向フィルムを得た。次いで、得られた二軸配向フィルムを熱固定ゾーンに導き、235 $^{\circ}$ Cで5秒間幅方向に3%弛緩させながら熱固定し、厚み構成が0.25 μ m/74.5 μ m/0.25 μ mの2種3層の($\Delta P=0.158$)フィルムを得た。かくして得られたフィルムの物性、性能を下記表1に示す。

【0033】実施例2

(サイリシア320粒子を含むポリマーの製造) ジメチレンテレフタレート100部、エチレングリコール70部および、酢酸マグネシウム四水塩0.09部を反応器にとり、加熱昇温するとともに、メタノールを留去させ、エステル交換反応を行い、反応開始後4.0時間を要して230 $^{\circ}$ Cまで昇温し、実質的にエステル交換反応

10

20

30

40

50

を終了した。次に、リン酸 0.04 部、三酸化アンチモン 0.035 部および平均粒径 $1.45\ \mu\text{m}$ の無定形シリカ（サイリシア 320）0.30 部を添加し、常法に従って重合した。

【0034】得られたポリエステル B と、実施例 1 のポリエステル A とポリエステル B とをサイリシア 320 がポリマー中 0.12 重量% となるようブレンドしたものとを別々に乾燥した後、別々の押出器で押出し、フィードブロックを介して 2 種 3 層の未延伸フィルムを得た。以後は実施例 1 と同様にして $75\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られた結果を表 1 に示す。

* 【0035】比較例 1

実施例 2 において、サイリシア 320 の粒子量を 800 ppm とし、表層のフィルム厚みを $5\ \mu\text{m}$ とする以外は実施例 2 と同様にして $75\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られた結果を表 1 に示す。

【0036】比較例 2

実施例 2 においてメインの押出機のみを用いて、サイリシア 320 の粒子量を 800 ppm とし単層にて $75\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られた結果を表 1 に示す。

【0037】

【表 1】

* 【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ポリエステル層(A) 厚み (μm)	0.25	0.25	5	75
層(A) に含まれる不活性粒子	有機粒子	シリカ	シリカ	シリカ
不活性粒子の粒径 (μm)	1.5	1.45	1.45	1.45
不活性粒子の粒子量 (重量%)	0.12	0.12	0.08	0.08
フィルムヘーズ (%)	0.5	0.9	2.0	4.5
摩擦係数	0.35	0.35	0.40	0.41

【0038】表 1 から明らかなとおり、積層フィルムの表層を極めて薄くすることにより、極めて透明易滑のフィルムを得ることができる。

【0039】

※ 【発明の効果】本発明によれば、透明性および滑り性の優れたポリエステルフィルムが提供でき、本発明の工業的価値は高い。

※